

(51)

Int. Cl. 2:

C 21 B 3/06

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 29 370 A 1

(11)

# Offenlegungsschrift 28 29 370

(21)

Aktenzeichen:

P 28 29 370.1

(22)

Anmeldetag:

4. 7. 78

(43)

Offenlegungstag:

25. 1. 79

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

11. 7. 77 Belgien 6-46035

23. 5. 78 Belgien 6-46480

23. 5. 78 Belgien 6-46481

(54)

Bezeichnung:

Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von metallurgischen Schlacken

(71)

Anmelder:

Centre de Recherches Metallurgiques - Centrum voor Research in de Metallurgie - Association asan but lucratif - Vereniging zonder winstoogmerk, Brüssel

(74)

Vertreter:

Plöger, U., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

(72)

Erfinder:

Piret, Jacques, Lüttich (Belgien)

DE 28 29 370 A 1

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Aufbereitung von aus dem Sauerstoff-Frischen von Hämatitroheisen anfallenden basischen Schlacken für die Herstellung von Portlandzement, wobei Aluminiumoxyd- und Kieselsäureträger sowie ein Reduktionsmittel zur flüssigen Schlacke zugegeben werden, dadurch gekennzeichnet, dass:
  - während wenigstens einer kurzen Phase die Schlacke einer stark reduzierenden Atmosphäre, die frei von Sauerstoff ist und möglichst wenig  $H_2O$  und  $CO_2$  aufweist, mit der Massgabe ausgesetzt wird, dass das Reduktionsmittel mit den in der Schlacke enthaltenen Metalloxyden, wie  $FeO$  und  $MnO$ , zur Reaktion gelangt,
  - nach erfolgter Reduktion der Metalloxyde der Schlacke so viel Kalk zugesetzt wird, wie es der Zusammensetzung im Portlandzement entspricht und
  - während der überwiegenden Phase der Behandlung mit der Massgabe der Steigerung der Reaktionsaktivität der der Schlacke zugesetzten Stoffe aufgeheizt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die als Feststoffe dem Schlackenbad zugesetzten Aluminiumoxyd- sowie Kieselsäureträger, Reduktionsmittel und Kalk in Pulverform eingebracht werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Feststoffe wie Aluminiumoxyd- sowie Kiesel-

- 19 -

809884/0853

ORIGINAL INSPECTED

säureträger, Reduktionmittel und Kalk dem Schlackenbad in Pulverform und in einem Gas suspendiert zugesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz der verschiedenen Stoffe, wie beispielsweise von Aluminiumoxyd- und Kieselsäureträgern sowie Kalk, in das Schlackenbad im pulverförmigen und in einem Gas suspendierten Zustand erfolgt und die Aufheizung mittels eines Brenners bewirkt wird, der einerseits mit einem Verbrennungsmittel in der Form eines sauerstoffreichen Gases oder mit reinem Sauerstoff, und andererseits mit einem Heizgas, wie beispielsweise Erdgas, beschickt wird, wobei die Versorgung des Brenners mit Verbrennungsmittel zentral und mit Heizgas peripher um den Umfang des Verbrennungsmittels herum erfolgt und die beiden Gase im Brenner leicht vor der Auslassdüse miteinander vermischt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Einblasung der pulverförmigen Stoffe in die Schlacke unter Suspendierung derselben in dem dem Brenner zugeführten Heizgas erfolgt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei Einsatz von Luft als Verbrennungsmittel diese einer Vorwärmbehandlung unterzogen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Einblasung des zuzusetzenden Reduktionmittels im pulverförmigen sowie in einem Gas suspendierten Zustand mittels eines Brenners mit zwei coaxialen

## 3

Leitungen vorgenommen wird, bei dem das Verbrennungsmittel oder das Heizgas durch ein neutrales bis reaktionsträges, vorwärmbares Gas ersetzt ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Phase, in welcher in einer sehr stark reduzierenden Atmosphäre gearbeitet wird, die Aufheizung elektrisch, beispielsweise durch Eintauchen der unter Spannung stehenden Elektroden eines Elektroofens, erfolgt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass bei Austausch des Brenngases bzw. Verbrennungsmittels durch ein vorwärmbares, neutrales bis reaktionsträges Gas zur Badumwälzung während der Reduktionsphase ein Brenner mit zwei koaxialen Speiseleitungen verwendet wird, ohne dass mit diesem die Einblasung des Reduktionsmittels in die Schlacke erfolgt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Einblasung der pulverförmigen Substanzen in die Schlacke bei Verwendung eines Brenners durch Eintauchen desselben in das Schlackenbad vorgenommen wird.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Aluminiumoxyd- und Kieselsäureträger sowie Reduktionsmittel gleichzeitig der Schlacke zugesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufheizung der Schlacke und der Elemente mittels eines Brenners mit zwei koaxialen Speiseleitungen

so lange erfolgt, bis die aluminiumoxyd- und kiesel-säurehaltigen Elemente in den Schmelzzustand übergegangen sind, wonach die weitere Erhitzung auf elektrischem Wege vorgenommen wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz von Aluminiumoxyd, Kieselsäure und Reduktionsmittel in die Schlacke in Form eines einzigen Stoffes erfolgt, der diese Zusätze in sich vereinigt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumoxyd, Kieselsäure und Reduktionsmittel enthaltende Substanz in Form von Magerkohle, an unverbrannten Bestandteilen reichen Flugaschen oder Haldenabfällen, jeweils für sich oder gemischt, eingebracht wird.
- den
15. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass ausser den Aluminiumoxyd- und Kieselsäureträgern sowie Reduktionsmitteln noch erzführende Stäube, wie abgesetzter, brauner Rauch, Rückgewinnungsstäube aus Hochofen- und Winderhitzeranlagen, zugesetzt werden.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als kalkhaltige Elemente Entschwefelungsschlacken, wie diese im Kalk- oder  $\text{CaC}_2$ -Entschwefelungsprozess anfallen, in die Flüssigschlacke eingesetzt werden.
17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion der metallischen Oxyde solange durchgeführt wird, bis das Endprodukt eine Eisen-

oxydmenge enthält, die einem Eisengehalt von 2 bis 5 % entspricht.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Eisengehalt des Endproduktes durch Zugabe von erzführenden Stäuben, wie abgesetztem, braunem Rauch, gleichzeitig mit dem Kalk im Anschluss an die Reduktionsphase eingestellt wird.
19. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie
- a) mindestens einen stehenden Ofen (1) aufweist, dessen Höhe vorzugsweise gleich seinem Durchmesser ist, und dessen Innenvolumen gross genug ist, um jedes Überkochen im Zuge der in ihm ablaufenden Reaktionen unmöglich zu machen, versehen mit:
    - mindestens einem System zum Aufheizen der Schlacke, insbesondere bestehend aus mindestens einem Brenner (4), der mit einem Ende vorzugsweise in das Schlackenbad (5) eingetaucht ist,
    - einer Gießschnauze (7) und einer Kippvorrichtung zum Entleeren des Ofens,
    - einer Vorrichtung zum Einsetzen von Kalk in die Schlacke,
    - mindestens einer Vorrichtung zum Einsetzen von festen Elementen wie Aluminiumoxyd, Kieselsäure und Reduktionsmitteln zur Reduktion der in der Schlacke enthaltenen Eisen- und Manganoxys, und
    - einem Abstichloch (6) zum Ausgiessen des durch die Reduktion angefallenen Metalls; und mit

- b) einem Drehofen (9) versehen ist mit Anordnung unterhalb der Gießschnauze (7) des Ofens gemäß a), wenn sich dieser in Entleerungsstellung befindet, mit einer Einlass- und einer Auslassöffnung (10), dessen Drehachse weitgehendst horizontal verläuft und in Richtung auf seine Auslassöffnung (10) leicht geneigt ist, weiterhin mit Mitteln zum Aufheizen des Ofens auf eine Temperatur, welche die Reaktion des Kalks mit der reduzierten Schlacke ermöglicht in der Weise, dass sich im Innern dieses Ofens ein Portlandzementklinker bildet.
20. Vorrichtung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Brenner (4) zum Aufheizen der Schlacke gleichzeitig auch die Vorrichtung zum Einsetzen der festen Elemente wie beispielsweise von Aluminiumoxyd- und Kieselsäureträgern, Reduktionsmitteln und Kalk bildet.
21. Vorrichtung nach den Ansprüchen 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Brenner zwei koaxiale Leitungen (13, 17) umfasst, von denen das Innenrohr (17) der Zufuhr von Brenngas (Verbrennungsmittel) und der Raum zwischen Aussenrohr (13) und Innenrohr der Zufuhr von Heizgas dient, wobei diese beiden Rohre so ausgebildet sind, dass die Vermischung der beiden Gase im Innern des Brenners, und zwar leicht vor der Auslassöffnung (15), stattfindet.
22. Vorrichtung nach den Ansprüchen 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenwandung des den Brenner bildenden Aussenrohrs (13) auf einer Länge von weniger als 20 mm von der Auslassöffnung (15) an gerechnet

gegen Abrieb dadurch geschützt ist, dass die eine Verkleidung (16) aus beispielsweise elektrisch aufgeschmolzenem Feuerfestmaterial, vorzugsweise  $\text{CaO}$ , aufweist bzw. aus diesem Material besteht.

23. Vorrichtung nach Ansprüchen 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das den Brenner bildende Innenrohr (17) ausgangsseitig etwas vor dem Aussenrohr (13) endet, wobei der Rücksprung unter 3 mm derart liegt, so dass an seinem Ende eine kleine Brennkammer (18) besteht, die auf den vollständigen Ablauf der Verbrennungsreaktionen abgestellt ist.
24. Vorrichtung nach den Ansprüchen 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Innenrohr (17) des Brenners und dessen Speisesystem aus einem feuerfesten Material, wie beispielsweise gefrittetem Aluminiumoxyd, hergestellt sind.
25. Vorrichtung nach den Ansprüchen 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass ein Brenner (4) mit zwei koaxialen Rohren (13, 17) derart in der Seitenwandung des Ofens (1) angeordnet ist, dass sein auslaßseitiges Ende in das Schlackenbad (5) eintaucht.
26. Vorrichtung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Ebene der Brenneranordnung in der Ofenseitenwand so gewählt ist, dass sich beim Verkippen des Ofens zwecks Entleerung das Auslassende dieses Brenners über der Oberfläche der in der Entleerung begriffenen Schlacke befindet.
27. Vorrichtung nach den Ansprüchen 19 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass ein Brenner (8) mit zwei



koaxialen Leitungen (13, 17), welcher der Zugabe von Kalk dient, in der Nähe der Schlackenausgußschnauze (7) so angeordnet ist, dass der Kalk in die mit Schlacke gefüllte Pfanne oder in den aus dem Ofen austretenden Schlackenstrahl geblasen wird.

28. Vorrichtung nach den Ansprüchen 19 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass der mit zwei koaxialen Leitungen (13, 17) versehene Brenner mit einem Kühlkreis (14), vorzugsweise in der Form eines Wassenumlauf-Kühlkreises, ausgestattet ist.
29. Vorrichtung nach den Ansprüchen 19 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Brenner mit zwei koaxialen Leitungen (13, 17) am Ende einer in den Ofen hineintragenden Lanze montiert ist in der Weise, dass die Brenner-Auslassöffnung in das Schlackenbad (5) eintaucht, wobei diese Lanze ebenfalls mit einem Kühlkreis (14), vorzugsweise in Form eines Wassenumlauf-Kühlkreises, versehen ist.
30. Vorrichtung nach den Ansprüchen 19 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass der stehende Ofen (1) eine Auskleidung aus einem qualitativ guten Feuerfestmaterial mit guten Wärmeleiteigenschaften, beispielsweise MgO, Chrommagnesiumoxyd oder Kohlenstoff, aufweist.
31. Vorrichtung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlung der Wand des stehenden Ofens (1) derart angelegt ist, dass sich ein Teil der behandelten Schlacke auf dieser erstarrend unter Bildung

einer zusätzlichen Schutzschicht für die Wand absetzt.

32. Vorrichtung nach den Ansprüchen 19 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass der stehende Ofen (1) weiterhin eine Elektroheizung, beispielsweise in Induktionsausführung oder mit Lichtbogenelektroden (3), hierin eingeschlossen eine Plasmaumgebung, aufweist.
33. Vorrichtung nach den Ansprüchen 19 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass zwei stehende Öfen (1) für einen einzigen weitgehend horizontalen Drehofen vorgesehen sind.
34. Vorrichtung nach den Ansprüchen 19 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass der stehende Ofen (1) und der weitgehend horizontale Drehofen (9) in einem einzigen um seine Längsachse drehbaren Ofen vereinigt sind, der mit Drehzapfen in Festlagern versehen ist, deren gemeinsame Drehachse senkrecht zur Ofenlängsachse angeordnet ist, wobei diese Drehzapfen ein Verkippen des Ofens in die Senkrecht- oder Horizontalstellung ermöglichen.

809884/0853

PATENTANWALT  
DIPL.-ING. ULRICH PLOGER

4000 DUSSELDORF-BENRATH 13  
BENRATH'S SCHLOSSALLEE 89  
TELEFON 713234 und 718997  
TELEX 8587941

2829370  
P17R

10

REG. NR. 3304

CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES  
CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE

Association sans but lucratif  
Vereniging zonder winstoogmerk

47, rue Montoyer Brüssel / BELGIEN

=====

Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung  
metallurgischer Schlacken

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung metallurgischer Schlacken, insbesondere von bei der Stahlherstellung anfallenden basischen Schlacken, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Metallurgische Schlacken, die beim Frischen von nicht-phosphorhaltigem Roheisen unter Einblasung industriemässig reinen Sauerstoffs in den Konverter anfallen, werden zur Zeit in einer nur beschränkten Masse der Weiterverwendung zugeführt.

Eine Weiterverwendung solcher Schlacken bietet sich im wesentlichen in der Landwirtschaft an, wo sie aufgrund ihres hohen Gehalts an CaO in geringen Mengen zur Bodenverbesserung benutzt werden, oder für die Bemöllerung von Hochöfen als Zuschlag und Eisenträger, jedoch hierbei wegen der in diesen Schlacken enthaltenen störenden Verunreiniger (Phosphor, Alkalien) nur in begrenzten Mengen. Ebenfalls werden diese Schlacken im Strassenbau eingesetzt,

809884/0853

- 2 -

doch ergeben sich Schwierigkeiten, wenn der Kalkgehalt der jeweiligen Schlacke zu hoch ist (Aufblähung). Der grosse Überschuss an nicht weiterverwendeter Schlacke wird im allgemeinen auf Halde verkippt, also einer Lösung zugeführt, die weitere Nachteile vornehmlich in der Form nicht wiedereinbringbarer Unkosten mit sich bringt, weil das Material als nicht mehr verwendungsfähig angesehen werden muss.

Zur Aufbereitung und Aufwertung dieser Schlacken wurde seitens der Anmelderin bereits vorgeschlagen, der flüssigen Schlacke Aluminiumoxyd- und Kieselsäureträger (Flugasche aus Wärmekraftzentralen, gegebenenfalls Hochofenschlacke vorzugsweise in flüssiger Form) zuzusetzen. Diese Zuschläge bewirken eine Umwandlung der Flüssigschlacke in einen metallurgischen Binder. Ebenfalls wird ein genügend starkes Reduktionsmittel zugegeben, um den Grossteil an FeO und MnO in den metallischen Zustand zu überführen, und erfolgt während dieser Reduktionsphase eine Sauerstoffeinblasung in die sich von der Schlacke freisetzende Gasatmosphäre.

Die hierbei erzielten Ergebnisse haben sich als zufriedenstellend erwiesen, doch sind zuweilen immer noch gewisse Schwierigkeiten in den Reaktionen zwischen Schlacke und Zusatzelementen zu verzeichnen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, mit dem sich diese Nachteile ausschalten lassen.

Im Zuge ihrer Untersuchungen vermochte die Anmelderin festzustellen, dass die besten Resultate nach der folgenden Verfahrensweise zu erzielen sind:

809884/0853

- 1) Zusatz zunächst von Aluminiumoxyd- und Kieselsäureträgern, wobei das Aluminiumoxyd zur Einstellung der chemischen Zusammensetzung der Schlacke dient und die Kieselsäure die Funktion eines Verflüssigers übernimmt;
- 2) Zugabe eines Reduktionsmittels wie Kohlenstoff: das Flüssiggemisch hat einen niedrigen Schmelzpunkt und bietet somit günstigste Voraussetzungen für die Eisenreduktion und die Dekantierung des reduzierten Metalls;
- 3) anschließende Zugabe von Kalk zwecks Beistellung der Basizität von Portlandzement;
- 4) Vorhalten einer so ausreichend hohen Temperatur, dass eine aktive Reaktion der zugesetzten Elemente sichergestellt ist.

Somit ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Umwandlung von aus dem Sauerstoff-Frischen von Hämatitroheisen anfallenden basischen Schlacken zu Portlandzement unter Zugabe von Aluminiumoxyd- und Kieselsäureträgern sowie eines Reduktionsmittels zur flüssigen Schlacke im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass:

- auf die Dauer mindestens einer kurzen Phase des Behandlungsvorgangs eine stark reduzierende Atmosphäre (ohne Sauerstoff, möglichst wenig  $H_2O$  und  $CO_2$ ) vorgehalten wird, um das Reduktionsmittel mit den in der Schlacke enthaltenen metallischen Oxyden ( $FeO$  und  $MnO$ ) zur Reaktion zu bringen,
- nach erfolgter Reaktion bzw. Reduktion der metallischen Oxyde der Schlacke Kalk zugesetzt wird, um die Zusammensetzung von Portlandzement zu erreichen; und
- während der überwiegenden Phase des Behandlungsvorgangs ein Aufheizen des Schlackenbades bewirkt wird, um die Reaktionsaktivität der der Schlacke zugesetzten Elemente (Aluminiumoxyd, Kieselsäure, Reduktionsmittel, Kalk) zu fördern.

809884/0853

Die Versuche haben gezeigt, dass zur einfachen Ausschaltung der Reduktionsprodukte von FeO und MnO der Flüssigzustand der Schlacke durch Zugabe von Aluminiumoxyd bzw. Kieselsäure vergrössert werden muss, wobei durch diese Zugabe darüberhinaus der Gehalt der Schlacke an Aluminiumoxyd dem jeweils gewünschten Wert angenähert wird. Schliesslich bewirken diese Zusätze noch die Verdünnung bzw. Neutralisation einer bestimmten Menge des gegebenenfalls übermässig in der Schlacke enthaltenen Magnesiumoxyds (MgO).

Sind diese metallischen Elemente (Fe, Mn) erst einmal ausgeschaltet, so braucht lediglich noch eine ausreichend grosse Menge Kalk in die Schlacke eingegeben zu werden, um den Endgehalt an Schlacke auf einen Wert zu bringen, welcher dem von Portlandzementen üblicherweise entspricht.

Die vorgenannten Stoffe, d.h. die Aluminiumoxyd- und Kieselsäureträger sowie das Reduktionsmittel werden zweckmässigerweise in der Form eines natürlichen oder durch Mahlen hergestellten feinen Pulvers eingesetzt. In diesem pulverförmigen Zustand erfolgt die Eingabe in das Schlackenbad vorzugsweise nach erfolgter Vermischung mit einem Gas. Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden die Eingabe der entsprechenden Materialien wie Aluminiumoxyd- und Kieselsäureträger sowie Kalk im pulverförmigen und in einem Gas suspendierten Zustand und die Aufheizung mittels eines Brenners bewirkt, der einerseits mit einem Brennstoff in der Form eines sauerstoffreichen Gases, gegebenenfalls reinen Sauerstoffs, und andererseits mit einem Heizgas wie beispielsweise einem Erdgas beschickt und gespeist wird. Im allgemeinen erfolgt die Versorgung des Brenners mit Brenngas über die Brennermitte und mit Heizgas über den Umfang um das Brenngas herum, wobei die beiden Gase vor der Austrittsdüse im Brenner leicht vermischt werden. Die pulverförmigen Stoffe werden zweckmässigerweise dadurch in die

809884/0853

Schlacke eingegeben, dass sie sich vorzugsweise in dem dem Brenner zugeführten Heizgas in der Schwebe befinden. Handelt es sich bei dem Brenngas um Luft, so kann diese zweckmässigerweise ebenfalls vorgewärmt werden.

Es erhellt, dass der Zweck dieses Brenners darin besteht, die in die Schlacke einzublasenden pulverförmigen Stoffe vorzuwärmen und die Schlacke in einem solchen Flüssigzustand zu halten, welcher den Beginn und Ablauf der Reaktionen schnellstmöglich sicherstellt, was bei Kalk besonders vorteilhaft und zweckmässig ist.

Das Reduktionsmittel kann ebenfalls pulverförmig und vorzugsweise in einem Gas suspendiert sein. In diesem Zustand ist die Einblasung in die Schlacke sogar mit Hilfe von Brennern möglich, deren Speisung auf zwei koaxialen Wegen erfolgt, jedoch unter der Voraussetzung, dass das Brenngas, oder selbst das Heizgas, durch ein neutrales oder reaktionsträges Gas, das gegebenenfalls vorgewärmt ist, ersetzt wird.

Erfindungsgemäss wird in derjenigen Phase, da in einer sehr reduzierenden Umgebung gearbeitet wird, die Vorwärmung elektrisch, beispielsweise durch Eintauchen von Elektroden-Elektroden in die Schlacke, bewirkt.

In solchen Fällen, wo die Einblasung des Reduktionsmittels in die Schlacke nicht mit Hilfe eines Brenners mit zwei koaxialen Speiseleitungen erfolgt, ist der Einsatz eines solchen Brenners dennoch während dieser Reduktionsphase zur Badumwälzung möglich, sofern das Brenngas durch ein gegebenenfalls vorgewärmtes neutrales oder reaktionsträges Gas ersetzt wird.

Ebenfalls erfolgt die Einblasung der pulverförmigen Substanzen in die Schlacke, sofern hierzu ein Brenner benutzt wird, vorzugsweise unter Eintauchen des Brenners in das Schlackenbad.

Es besteht nach der folgend beschriebenen Verfahrensweise die Möglichkeit, die Geschwindigkeit bei der Bildung der jeweils gewünschten Produkte zu erhöhen und eine verbesserte Gleichförmigkeit hinsichtlich der der Schlacke zugesetzten Elemente zu erzielen:

In die Schlacke werden gleichzeitig Aluminiumoxyd- und Kieselsäureträger sowie Reduktionsmittel eingegeben. In diesem Falle erfolgt die Erhitzung der Schlacke und der Elemente zweckmässigerweise mit Hilfe eines Brenners, vorzugsweise in der Ausführung mit zwei coaxialen Speiseleitungen, bis zu dem Augenblick, da die aluminiumoxyd- und kieselsäurehaltigen Elemente in den Schmelzzustand übergegangen sind, wonach die Erhitzung vorzugsweise auf elektrischem Wege vorgenommen wird, beispielsweise mittels eines Elektroofens.

Nach einer zweckmässigen betrieblichen Ausgestaltung erfolgt der Zusatz der in die Schlacke gegebenen drei Elemente, d.h. von Aluminiumoxyd, Kieselsäure und Reduktionsmittel, in Form einer einzigen Substanz, welche alle diese Zusätze in sich vereinigt.

Beispielsweise kann diese Substanz bestehen aus Magerkohle, Haldenabfällen, an unverbrannten Bestandteilen reichen Flugaschen, d.h. aus Rückgewinnungsstoffen mit geringem Eigenwert.

Es versteht sich, dass die vorerwähnte Zugabe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung oder von Veränderungen der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe geringfügigen Änderungen unterworfen sein kann.

809884/0853



Die vorliegende Erfindung betrifft ausserdem noch verschiedene Abwandlungen hinsichtlich der Durchführung des vorbeschriebenen Verfahrens.

Nach einer ersten Abwandlung werden ausser Aluminiumoxyd, Kieselsäure und Reduktionsmittel, gegebenenfalls gleichzeitig hiermit, erzführende Stäube (brauner Rauch), aus Hochöfen, Winderhitzern usw. rückgewonnene Stäube und dergleichen zugesetzt.

Diese Abwandlung ermöglicht auf vorteilhafte Weise die Rückgewinnung des in solchen Stäuben enthaltenen Eisens, so dass dieses nicht wie beim klassischen Hüttenzyklus üblich verlorenggeht; diese erzführenden Stäube enthalten nämlich schädliche Elemente wie Alkali, Schwefel, Phosphor, Blei, Zink, die sich nur im metallischen Eisen ansammeln können.

Nach einer zweiten Abwandlung werden in entsprechenden Mengen kalkhaltige Elemente wie beispielsweise Entschwefelungsschlacken, wie diese aus einem Kalk- oder einem  $\text{CaC}_2$ -Entschwefelungsprozess anfallen, zugesetzt.

Ein Vorteil dieser zweiten Abwandlung besteht in der Wiedergewinnung des in den Entschwefelungsschlacken enthaltenen metallischen Eisens durch Mahlen und magnetische Abscheidung der Bestandteile dieser Schlacke. Neben dem Vorteil der Eisenrückgewinnung bietet diese Abwandlung noch den weiteren Vorteil, dass sich hier eine besonders billige Kalkquelle anzapfen und nutzen lässt.

Was die Reduktion der metallischen Oxyde angeht, so ist diese solange durchführbar, bis das Endprodukt eine Eisenoxymenge enthält, welche einem Eisengehalt von 2 bis 5 % entspricht.

809884/0853

Da sich dieser Endgehalt auf dem Reduktionswege nicht absolut sicher in allen Fällen erreichen lässt, ist eine Einstellung durch Zugabe von erzführenden Stäuben (braunen Stäuben) gleichzeitig mit dem Kalk im Anschluss an die Reduktionsphase möglich.

In der nachstehenden Tabelle ist die chemische Zusammensetzung einer LD-Schlacke, d.h. einer aus dem Sauerstofffrischen von Hämatitroheisen anfallenden Schlacke, derjenigen von Portlandzement gegenübergestellt.

	LD-Schlacke	Portlandzement
CaO	48	64
SiO <sub>2</sub>	13	22
MgO	5	1.5 (max. 2 %)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	6 (min. 3 %)(max. 8 %)
MnO	4	0 (nicht angegeben)
Fe-Oxyde	22	3.5 (max. 5 %)
Alkalische Verb.	--	1
So <sub>3</sub>	--	2

Ausserdem betrifft die Erfindung eine Vorrichtung, mittels derer sich solche Verfahren auf einfache Art und Weise realisieren lassen.

Eine erfindungsgemässe Vorrichtung ist im wesentlichen gekennzeichnet durch:

- a) mindestens einen stehenden Ofen, dessen Höhe im grossen und ganzen seinem Durchmesser entspricht und dessen Innenvolumen gross genug ist, jedes Überkochen im Zuge der Schlackenumwandlungsreaktionen in seinem Innern unmöglich zu machen, versehen mit:

809884/0853

- mindestens einem System zum Aufheizen der Schlacke, beispielsweise bestehend aus mindestens einem Brenner für diesen Zweck, der mit seinem Ende vorzugsweise in das Schlackenbad eingetaucht ist,
  - einer Gießschnauze und einer Kippvorrichtung zum vorzugsweise mengengeregelten Entleeren des Ofens,
  - einer Vorrichtung zum Einsetzen von Kalk in die Schlacke,
  - mindestens einer Vorrichtung zum Einsetzen von festen Elementen wie Aluminiumoxyd, Kieselsäure und Reduktionsmitteln zur Reduktion der in der Schlacke vorhandenen Oxyde (zum Beispiel Eisen- und Manganoxyde),
  - einem Abstichloch zum Abstich des unter Einwirkung der vorgenannten Reduktionsmittel angefallenen Metalls (Eisen oder manganhaltiges Roheisen); und
- b) einen Drehofen mit Anordnung unterhalb der Gießschnauze des Ofens gemäss a), wenn sich dieser in Entleerungsstellung befindet, mit einer Einlass- und einer Auslassöffnung, dessen Drehachse weitgehendst horizontal verläuft und in Richtung auf seine Auslassöffnung leicht geneigt ist, weiterhin mit Mitteln zum Aufheizen des Ofens auf eine Temperatur, welche die Reaktion des Kalks mit der reduzierten Schlacke ermöglicht in der Weise, dass sich im Innern dieses Ofens ein Portlandzementklinker bildet.

Nach einer ersten erfindungsgemässen Abwandlung bildet der Brenner zum Aufheizen der Schlacke gleichzeitig auch die Vorrichtung zum Einsetzen der festen Elemente wie beispielsweise von Aluminiumoxyd- und Kieselsäureträgern, Reduktionsmitteln und Kalk.

Nach einer zweiten Abwandlung der Erfindung umfasst der Brenner zwei koaxiale Leitungen, von denen das Innenrohr der Zufuhr von Brenngas und der Raum zwischen Aussen-

809884/0853

und Innenrohr der Zufuhr von Heizgas dient, wobei diese beiden Rohre so ausgebildet sind, dass die Vermischung der beiden Gase im Brennerinnern stattfindet, und zwar leicht vor der Auslassöffnung.

Die Innenwandung des den Brenner bildenden Aussenrohrs ist vorzugsweise auf eine Länge von weniger als 20 mm von der Auslassöffnung an gerechnet gegen Abrieb geschützt aufgrund der Tatsache, dass diese Rohrlänge mit einem beispielsweise elektrisch aufgeschmolzenen Feuerfestmaterial verkleidet ist oder aus einem solchen besteht, wobei in diesem Falle vorzugsweise  $\text{CaO}$  zur Verwendung kommt. Dieser Schutz ist dann von besonderem Vorteil, wenn sich die einzublasenden festen Materialteilchen in dem Heizgas in der Schwebe befinden, das den Brenner in dessen Ringraum zwischen Innen- und Aussenrohr passiert.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung endet das den Brenner bildende Innenrohr ausgangsseitig etwas vor dem Aussenrohr, wobei der Rücksprung unter 8 mm beträgt, so dass mit seinem Ende eine kleine Brennkammer gebildet wird, die für den vollständigen Verbrennungsablauf günstig ist.

Eine weitere Abwandlung sieht vor, das Innenrohr des Brenners und dessen Speisesystem zweckmässigerweise aus einem feuerfesten Material wie beispielsweise gefrittetem Aluminiumoxyd herzustellen. Diese Ausgestaltung ist besonders vorteilhaft in solchen Fällen, wo das durch das Innenrohr geleitete Gas vorgewärmt ist (Warmluft bzw. neutrales oder reaktionsträges Heissgas).

Erfindungsgemäss wird ein Brenner mit zwei koaxialen Röhren so in der Seitenwandung des Ofens angeordnet, dass sein Ende auf der Ausgangsseite in das Schlackenbad eingetaucht

809884/0853

ist. In diesem Falle wird die Ebene der Brenneranordnung in der Ofenseitenwand zweckmässigerweise so gewählt, dass beim Verkippen des Ofens zwecks Entleerung das Auslassende dieses Brenners über die Oberfläche der in der Entleerung begriffenen Schlacke ragt.

Weiterhin wird erfindungsgemäss ein Brenner mit zwei koaxialen Leitungen, welcher der Zugabe von Kalk dient, in der Nähe der Schlackenausgußschnauze so angeordnet, dass der Kalk in die mit Schlacke gefüllte Pflanze, in die schlackenentleerende Gießschnauze oder in den aus dem Ofen austretenden Schlackenstrahl geblasen wird.

Ebenfalls ist erfindungsgemäss der Brenner mit zwei koaxialen Leitungen zweckmässigerweise mit einem Kühlkreis, vorzugsweise in der Form eines Wasserumlauf-Kühlkreises, ausgestattet.

Nach einer Abwandlung der Erfindung wird der Brenner mit zwei koaxialen Leitungen am Ende einer in den Ofen hineintragenden Lanze montiert in der Weise, dass die Brenner-Auslassöffnung in das Schlackenbad eintaucht, wobei diese Lanze ebenfalls mit einem Kühlkreis, vorzugsweise in Form eines Wasserumlauf-Kühlkreises, versehen ist.

Vorteilhafterweise erhält ausserdem der stehende Ofen eine Auskleidung mit einem qualitativ guten Material mit guten Wärmeleiteigenschaften (beispielsweise  $MgO$ , Chrommagnesiumoxyd, Kohlenstoff usw.) und ermöglicht die Kühlung der Ofenwand, dass ein Teil der behandelten Schlacke sich auf dieser erstarrend absetzt und so eine zusätzliche Schutzschicht für die Wand bildet.

Eine besonders zweckmässige Abwandlung dieser Vorrichtung besteht darin, dass ihr eine Elektroheizung (beispielsweise in Induktionsausführung, Lichtbogenelektroden, hier-

809884/0853

in eingeschlossen eine Plasma-Umgebung) zugeordnet wird, mit welcher sich der Prozess zur Reduktion der Eisen- und Manganoxyside beschleunigen lässt.

Erfindungsgemäss umfasst die Vorrichtung vorteilhafterweise zwei stehende Öfen für einen einzigen weitgehend horizontalen Drehofen. Eine solche Anordnung bietet nämlich den Vorteil einer kontinuierlichen Beschickung des Drehofens, wobei die beiden stehenden Öfen abwechselnd und im Takt mit einem Konverter arbeiten.

Nach einer Abwandlung der Erfindung sind der stehende Ofen und der weitgehend horizontale Drehofen in einem um seine Längsachse drehbaren Ofen vereinigt, der mit Drehzapfen in Festlagern versehen ist, deren gemeinsame Drehachse senkrecht zur Ofenlängsachse angeordnet ist, wobei diese Drehzapfen ein Verkippen des Ofens in die Senkrecht- oder Horizontalstellung ermöglichen.

Die lediglich als Beispiel und im nicht einschränkenden Sinne zu betrachtende beiliegende Fig. 1 zeigt eine Vorrichtung zur Aufbereitung von sogenannten LD-Schlacken in der nachfolgend beschriebenen Art und Weise sowie unter den folgenden Bedingungen:

Der stehende Ofen (1) ist ein E-Ofen mit einer Höhe von 3.60 m und einem Durchmesser von 5.10 m. Er ist mit einem beweglichen Deckel (2) verschlossen und erhält elektrischen Strom über drei bewegliche Elektroden (3), die durch den Deckel (2) hindurchgeführt sind.

Nach Abheben des Deckels (2) werden in den Ofen (1) 25 Tonnen flüssiger "LD"-Schlacke eingesetzt, welche die folgende Zusammensetzung aufweist:  $\text{CaO} = 48 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 13 \%$ ,  $\text{MgO} = 5 \%$ ,  $\text{MnO} = 4 \%$  und Oxydeisen = 22 %; diese Schlacke wird einer Behandlung zwecks Umwandlung in Portlandzement unterzogen.

809884/0853

Es werden 8.45 Tonnen trockener Flugasche in der Zusammensetzung:  $\text{SiO}_2 = 60 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30 \%$  und  $\text{CaO} = 10 \%$  eingeblasen, und zwar mittels eines so in der Seitenwandung des Ofens (1) angeordneten Brenners (4), dass bei stehendem Ofen (1) das Ende des Brenners (4) in das Schlackenbad (5) eingetaucht ist. In dieser Phase dient der Brenner gleichzeitig zum Aufheizen der Schlacke (5).

Der Brenner (4) umfasst im wesentlichen zwei koaxiale Leitungen, wobei das Innenrohr Brenngas in der Form von auf  $950^\circ\text{C}$  vorgewärmter Luft und der Zwischenraum zwischen Aussen- und Innenrohr Heizgas in der Form von Erdgas führen. Das Innenrohr besteht aus frittiertem Aluminiumoxyd und ist mit einer Wendelung versehen, welche die wirksame Vermischung von Brenn- und Heizgas am Brennerausgang gewährleisten soll. Die feinpulverigen Flugaschen werden zwecks Eintrags in die Schlacke in dem ihnen als Trägermedium dienenden Brennstoff suspendiert. Der Brenner (4) ist ausserdem mit einem Ballastsystem für neutrales bzw. reaktionsträges Gas ausgestattet, das im Zusammenhang mit der nächsten Phase des Verfahrens noch zu beschreiben sein wird.

Der Ofen (1) ist 10 cm dick mit direkt verbundenen Aluminiumoxydsteinern zugestellt, wobei eine ausreichende Kühlung der Wand des Ofens (1) einen Teil der Schlacke (5) auf der Wand erstarren lässt, die so einen zusätzlichen Schutz derselben bewirkt. Der Brenner (4) ist seinerseits mit einem Wasserkühlkreis versehen, durch den das Brennerende jenseits dieser zusätzlichen Schutzschicht in das Innere des Ofens (1) vorspringen kann.

Diese erste Phase dauert zehn Minuten und es wird hierbei das Schlackenbad auf einer Temperatur von  $1550^\circ\text{C}$  gehalten.

Hiernach werden die Elektroden (3) in die Schlacke eingetaucht und 2.5 Tonnen pulverförmige Kohle (Reduktionsmittel) in diese eingeblasen. In dieser zweiten Phase wird mit elektrischer Energie gearbeitet, weil eine sehr reduzierende Atmosphäre zur Sicherstellung eines guten Ablaufs der anstehenden Reaktionen, nämlich der Reduktion der in der Schlacke enthaltenen Eisen- und Mangan-oxyde, vorgehalten werden muss. Es liegt auf der Hand, dass im Zuge dieser zweiten Phase der Brenner (4) nicht mehr als Vorrichtung für die Zufuhr von Brenngas herangezogen wird, sondern lediglich als Mittel zur Badumwälzung, und das Ballastsystem für neutrales bzw. reaktionsträges Gas, mit dem er ausgestattet ist, als Mittel zur Zufuhr von Sauerstoff in Funktion tritt. Die pulverförmige Kohle wird in dem Heizgasstrom im Zwischenraum zwischen Aussen- und Innenrohr des Brenners (4) zur Suspension gebracht, wobei dieses Gas als Träger für die Einleitung in das Schlackenbad (5) dient.

Während dieser zweiten Phase wird das Schlackenbad unter dem Einfluss der sich freisetzenen Reduktionsgase (CO) zum Sieden gebracht; nach einer Reduktionsdauer von ca. 15 Minuten beruhigt sich das Bad und wird das dekantierte Metall (Eisen und Mangan) über die Giessöffnung (6) aus dem Ofen herausgezogen. Der Stromverbrauch erhöht sich in dieser zweiten Phase auf 3.700 kWh.

Gleichzeitig mit der Extraktion des dekantierten Metalls über die Ausgussöffnung (6) erfolgt die Entleerung des Ofens (1) bei gleichzeitiger Einblasung von Kalk in die Schlacke als dritte Verfahrensphase.

Die Einblasung von Kalk erfolgt in Höhe der Ausguss-schnauze (7) mittels eines eingetauchten Brenners (8), der im wesentlichen ebenfalls zwei koaxiale Leitungen umfasst,

809884/0853



wobei über das Innenrohr Warmluft und über den freien Raum zwischen Innen- und Aussenrohr Erdgas zugeführt wird. Der Kalk weist eine Korngrösse von weniger als 200  $\mu$  auf und befindet sich im Erdgas in der Schwebe. Das Innenrohr besteht aus frittiertem Aluminiumoxyd und ist mit einer Wendelung versehen, um eine wirksame Vermischung von Warmluft und Erdgas am Brennerauslass sicherzustellen. An der Brennerausgangsseite endet das Innenrohr leicht vom Aussenrohr zurückgesetzt, wobei der Rücksprung eine Länge von 4 mm hat, so dass am Brennerende eine kleine Brennkammer entsteht, welche den vollständigen Ablauf der Reaktionen begünstigt. Innerhalb dieser Brennkammer ist die Innenwandung des Aussenrohrs auf eine Länge von 15 mm vom Auslass gerechnet mittels einer Auskleidung aus elektrisch aufgeschmolzenem feuerfesten CaO gegen unerwünschten Abrieb durch CaO geschützt. Der Kalkeinblasvorgang dauert eine halbe Stunde und die eingeblasene Kalkmenge beträgt 8.75 Tonnen.

Die Ofenentleerung erfolgt durch Verkippen des Ofens (1) in der Weise, dass die Schlacke über die Gießschnauze (7) und in den Drehofen (9) fliesst, dessen Länge 15 m und dessen Durchmesser 4 m beträgt. Die Drehachse des Ofens (9) verläuft weitgehend horizontal und ist in Richtung der Auslassöffnung (10) leicht geneigt. Auch dieser Ofen (9) umfasst einen Brenner (11) zwecks Vorhaltens der Temperatur auf einem Wert, bei dem eine Reaktion des Kalks mit der Schlacke unter Bildung eines Portlandzementklinkers (12) gewährleistet ist. Am Auslass des Ofens (9) erfolgt eine Weiterbehandlung des Klinkers durch eine Kühl- und Zerkleinerungsanlage, wie sie in Zementwerken üblicherweise zum Einsatz gelangen.

Die Warmluft für die Brenner wird in einer Rekuperationsvorrichtung erzeugt, die einerseits mit Rauchgasen aus dem Zementherstellungsprozess und andererseits mit gekühlten Gasen aus den Konvertern arbeitet.

809884/0853

## 25

Die aus einem Einsatz von 25 Tonnen "LD"-Schlacke produzierbare Zementmenge beträgt 35 Tonnen. Weiterhin fallen 5 Tonnen Flüssigmetall (Roheisen mit dem in der Schlacke enthalten gewesenen Eisen und Mangan) an, die dem Stahlherstellungsprozess wieder zugeführt werden können.

Die aufgewandte Wärmemenge beträgt 9.87 Gcal entsprechend 282 kcal pro Kilo Klinker. Diese Energiemenge liegt somit drei- bis viermal niedriger als die bei der üblichen Zementherstellung verbrauchte.

Unter gleichen Bedingungen wurde ein weiterer Versuch mit flüssiger Hochofenschlacke anstelle von Flugaschen durchgeführt, wobei der Energieverbrauch noch weiter um 38 % reduziert werden konnte.

Zur Sicherstellung einer kontinuierlichen Beschickung des Drehofens (9) umfasst die Anlage zwei stehende Öfen (1) für einen einzigen Ofen (9). Die Öfen (1) arbeiten wechselweise und im Takt mit einem "LD"-Konverter.

Die beiliegende Fig. 2, die lediglich als Beispiel dient und keinerlei Einschränkung darstellt, zeigt einen Brenner mit zwei coaxialen Leitungen.

Das Aussenrohr (13) des Brenners bildet einen Umlaufwasser-Kühlkreis (14). Auf eine Länge von 15 mm von der Auslassöffnung (15) aus gerechnet ist die Innenwand des Aussenrohrs (13) durch eine Auskleidung (16) aus elektrisch aufgeschmolzenem feuerfesten CaO gegen Abrieb geschützt.

Das Innenrohr (1) endet auslaßseitig etwas gegenüber dem Aussenrohr (13) zurückgesetzt, und zwar auf eine Länge von 5 mm, so dass am Ende eine kleine Brennkammer (18) entsteht, welche den vollständigen Ablauf der Verbrennungsreaktionen begünstigt.

809884/0853

Das Innenrohr (17) und sein Versorgungssystem (nicht dargestellt) bestehen aus frittiertem Aluminiumoxyd, um so die Führung eines vorgewärmten Gases zu ermöglichen.

PATENTANSPRÜCHE

809884/0853

27  
Leerseite

2829370

Nummer:  
Int. Cl.2:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

28 29 370  
C 21 B 3/06  
4. Juli 1978  
25. Januar 1979

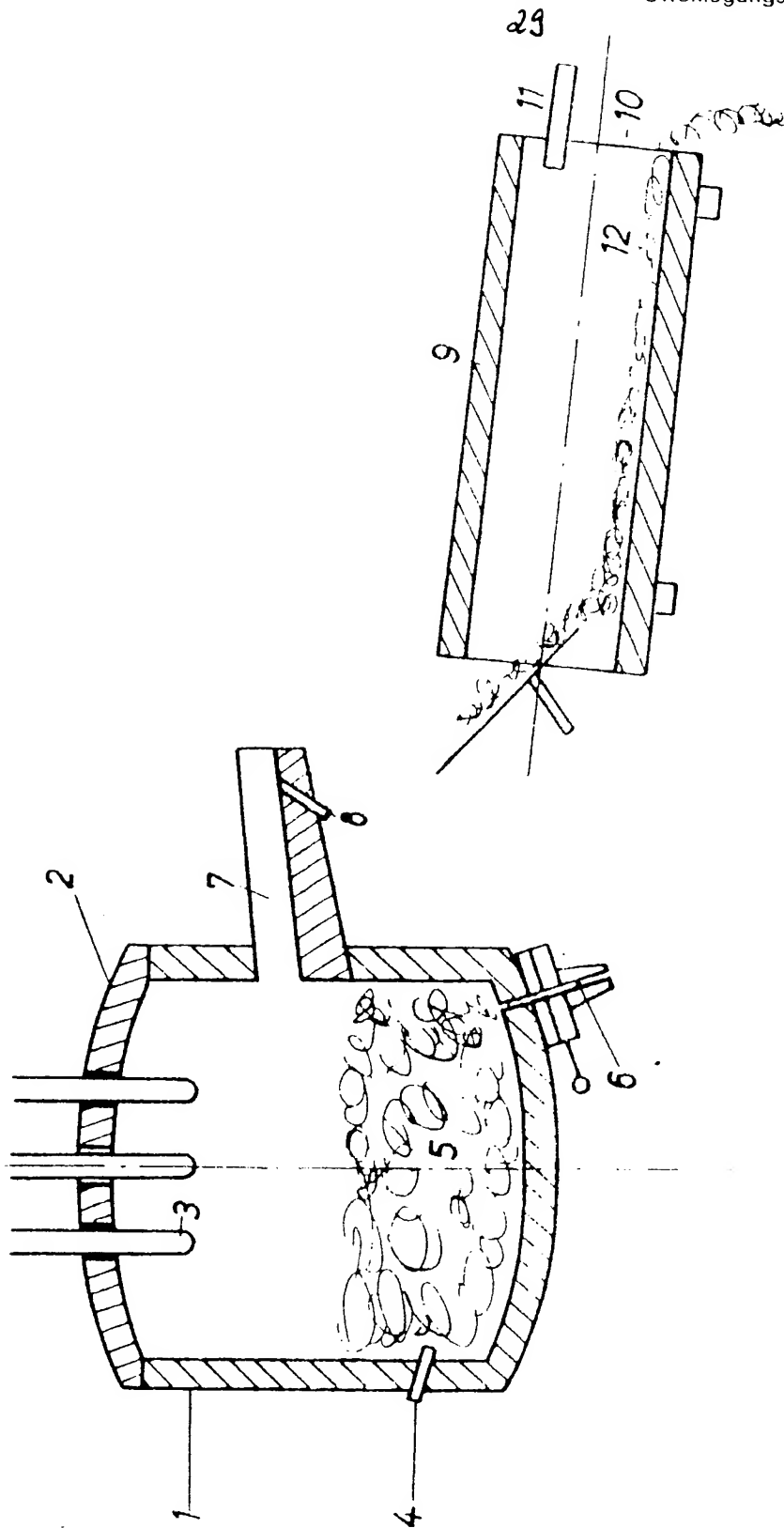


Fig. 1.

809884/0853

28

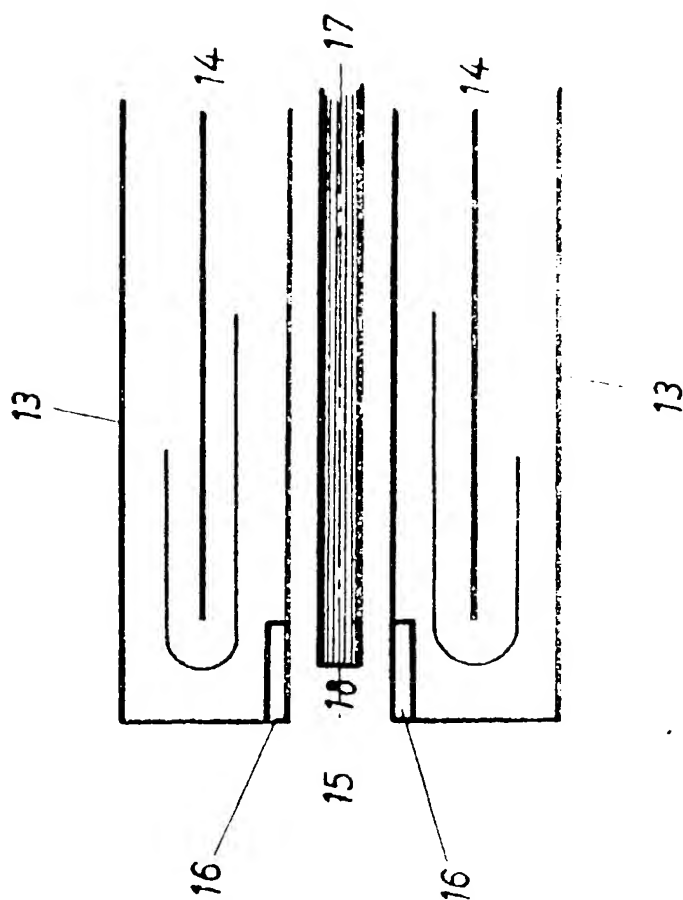


Fig. 2.

809884/0853